Über die Konstitution der binären Chrom-Kohlenstoff und ternären Eisen-Chrom-Kohlenstofflegierungen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ewald Friemann
aus Witten a. d. Ruhr

Referent: Prof. Dr. phil. F. Sauerwald
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 1931

1 9 3 1

Leopold Voss in Leipzig

24565

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 203 (1931), Heft 1 u. 2

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 254

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Über die Konstitution der binären Chrom-Kohlenstoff und ternären Eisen-Chrom-Kohlenstofflegierungen

In früheren Arbeiten war aus Strukturbeobachtungen, von Ruff-Foehr[1]) insbesondere durch Rückstandsanalysen, von Westgren und Phragmén[2]) durch Röntgenuntersuchung, auf die Konstitution der Cr–C-Legierungen geschlossen worden, ohne daß eine Übereinstimmung in den Ergebnissen erreicht wurde. Kraiczek und Sauerwald[3]) hatten dann zunächst eine systematische Untersuchung des Zustandsdiagramms mit Hilfe der thermischen Analyse unternommen. Diese Untersuchung hatte als wesentlichstes Ergebnis die Festlegung der Kurven der Erstarrung, wie sie sich bei normaler Abkühlung vollzieht, doch wurde bereits beim Abschluß dieser Arbeit darauf aufmerksam gemacht, daß erstens bei der Erstarrung in Gegenwart flüssiger Phasen die aufgefundenen Kurven sicher zum Teil einem metastabilen Gleichgewicht zugehörten, und zweitens die Ergebnisse der Untersuchung im festen Zustand, vor allem bei den C-reicheren Legierungen noch nicht eindeutig geklärt seien. Die weitere Bearbeitung[4]) wurde sogleich in Angriff genommen.

Die vorliegende Untersuchung hat neben einer röntgenographischen Parallelarbeit dementsprechend zunächst die Aufgabe, die stabilen und metastabilen Zustände bei der Erstarrung als solche zu

---

[1]) Ruff-Foehr, Z. anorg. u. allg. Chem. **104** (1918), 27.

[2]) A. Westgreen u. G. Phragmén, Journ. of Iron and Steel Inst. **117** (1928), 383.

[3]) R. Kraiczek u. F. Sauerwald, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 193.

[4]) Eine nach Aufnahme derselben erschienene Äußerung von Westgren u. Phragmén (Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 401) beleuchtete erneut, daß die Konstitution der Cr–C-Legierungen noch nicht ausreichend geklärt sei. Ein wesentlicher Teil der dort erörterten Punkte findet im folgenden seine Erledigung.

identifizieren und das Zustandsschaubild der C-reichen Konzentrationen hinsichtlich der vorhandenen Möglichkeiten zu klären.

Des weiteren soll dann in die Untersuchung des Dreistoffsystems Fe-Cr-C eingetreten werden.

Experimentelles

Herstellung der Schmelzen

Sämtliche vorliegenden binären Schmelzen sind im Kohlespiralvakuumofen erschmolzen worden. Als Tiegelmaterial wurde Magnesia und Tonerde genommen, das Gewicht einer Schmelze betrug 40 g.

Es wurden keine an der Luft erschmolzene Vorlegierungen benutzt, um auch den N_2-Eintritt auf diesem Wege zu unterbinden. Das Thermitchrom hat nach Wintrich 0,07% N_2, der jedoch beim Schmelzen im Vakuum entfernt wird. Es wurde mit 98,4%-haltigem Thermitchrom und Ceylongraphit gattiert. Der Graphit wurde vor Gebrauch geglüht, damit er adsorbierte oder durch seine Herstellungsweise erhaltene Gase abgeben konnte.

Ein Teil der ternären Schmelzen wurden im Hochfrequenzofen im Vakuum hergestellt.

Chemische Analyse

Es wurde der Kohlenstoff- und Chromgehalt der Legierungen bestimmt. Die Summe beider Gehalte erreichte meist 99% und lag bei 25 Legierungen darüber.

Versuche von Wintrich zeigten erneut die große Bedeutung der Probenahme für die Analyse solcher Legierungen, wie der Cr-C-Legierungen. Wird nicht ein Stückchen für die Analyse vollkommen zerkleinert und seine ganze Menge zur Analyse verwendet, so kommt es leicht vor, daß die Kristallarten, die fein zertrümmert werden, bei der Probenahme aus dem Gemenge nicht im richtigen Verhältnis entnommen werden, so daß die Resultate ungenau werden. Verwendet man ein Stückchen im ganzen, so hat man sich über die Homogenität im Regulus aus dem Schliff und Wiederholung der Bestimmungen ein Bild zu machen.

Ätzung

Die Ätzung erfolgte bei allen binären Schmelzen, die Chrom an der Chromseite als Primärausscheidung oder im Eutektikum hatten, mit verdünnter HCl. Das Carbid Cr_4C wird von HCl auch angegriffen,

jedoch weit weniger. Um stärkere Ätzwirkung zu erzielen, muß mit heißer Salzsäure geätzt werden.

Von besonderer Bedeutung für die Untersuchung ist die Auffindung einer spezifischen Ätzung für Cr_7C_3. Dieses Carbid läßt sich nachweisen, indem man den Schliff in konzentrierter Salzsäure kocht. Die Kristalle werden gestreift. (Vgl. Abb. 5.) Das Carbid Cr_3C_2 blieb immer unangegriffen, doch läßt es sich an seiner rötlichen Farbe erkennen.

Durch Reliefpolitur lassen sich jeweils die härteren von den weicheren Kristallen unterscheiden, also Cr_7C_3 von Cr_4C und Cr_3C_2 von Cr_7C_3. Bei ternären Schmelzen wurde mit Königswasser geätzt.

Thermische Analyse

Die thermische Analyse wurde im Tammannofen ausgeführt. Um die Stickstoffaufnahme und die dadurch bedingten Fehler zu vermeiden, wurde im Wasserstoffstrom gearbeitet. Glühungen erfolgten, wie früher, im Kohlespiralvakuumofen. Eine Veränderung des Kohlenstoffgehaltes war dabei nicht festzustellen.

Das binäre System Chrom–Kohlenstoff

Untersuchungen über das Gebiet 4,3—9% C

In der vorangegangenen Abhandlung war bereits mitgeteilt worden, daß das Eutektikum, welches in der Umgebung der Verbindung Cr_7C_3 auftritt, metastabil ist. Es sollte nun untersucht werden, wie weit sich diese Metastabilität erstreckt. Das Verschwinden des Eutektikums und das Auftreten eines homogenen Gefügebestandteils erfolgte bei Glühung von 10 Stunden Dauer, wobei die Temperatur von 1475 auf 1525° gesteigert wurde. Wurde die Temperatur schnell höher als 1475°, wurde das Eutektikum flüssig, floß heraus und es blieb ein schwammiges Haufwerk von Kristallen zurück. Fig. 1 zeigt eine Schmelze mit 6,95% C (92,66% Cr), mit Primärausscheidungen von hexagonalem Carbid. Fig. 2 zeigt dasselbe Material, bei dem das Eutektikum durch Glühung umgewandelt worden ist. Bei den Schliffbildern der geglühten Proben ist zu sehen, daß die primär scharf umrissenen Kristalle angefressen worden sind. Es muß sich eine Verbindung gebildet haben, die einen höheren Kohlenstoffgehalt hat, als das Eutektikum (4,5% C) und es war zu vermuten, es sei das Carbid Cr_4C entstanden (5,45% C), dessen Existenz bereits von Moissan und Westgren und Phragmén erschlossen worden war.

Da die oben erwähnte Umwandlung des Eutektikums durch lange Glühung erfolgt war, lag die Vermutung nahe, daß sich das Carbid Cr_4C, wenn es überhaupt aus der Schmelze entsteht, nur durch langsame Abkühlung bildet. Bei einer Abkühlung von 1°/sec erstarrt die Schmelze in diesem Bereich nach dem früher entworfenen Diagramm. Eine Schmelze mit 5,79% C (92,47% Cr) zeigte bei gewöhnlicher Abkühlung als primäre Ausscheidung das hexagonale Carbid. Wurde die Abkühlung verzögert, konnte man erreichen, daß die ganze Schmelze fast homogen war (Fig. 3 5,30% C, 93,77% Cr). Es bildet sich in diesem Falle das kubische Carbid Cr_4C.[1]) Der Schmelzpunkt des Carbids wurde durch thermische Analyse zu 1550° ermittelt. Eine andere derart behandelte Schmelze mit 4,43% C und 94,28% Cr ist in Fig. 4 dargestellt.

Da das Carbid nur durch besondere Maßregeln erhalten worden ist, wird vermutet, daß es durch peritektische Reaktion entsteht, bei der leicht eine Reaktionsbehinderung eintreten kann. Versuche, das nonvariante Gleichgewicht dieser Reaktion durch thermische Analyse der geglühten Substanz zu erhalten, schlugen fehl. Nach Wiedereinschmelzen erstarrte das Material bei gewöhnlicher Abkühlung metastabil.

Es entsteht nun die Frage, ob bei normaler Abkühlung überhaupt kein Cr_4C entsteht, oder ob das hexagonale Carbid und Cr_4C nebeneinander (zunächst primär) auftreten. Eine normal abgekühlte Schmelze mit 7,63% C (91,49% Cr) stark geätzt zeigt Fig. 5. Es erscheint überall die für das hexagonale Carbid eigentümliche Streifung. Wenn Cr_4C vorhanden wäre, müßte es hierbei erkannt werden. Nur bei einer einzigen Schmelze von sämtlichen so behandelten wurde auch Cr_4C gefunden.

Aus der Abwesenheit des Carbids Cr_4C bei normaler Abkühlung und aus dem Resultat einer Planimetrierung wird geschlossen, daß das hexagonale Carbid mit Chrom ein wohldefiniertes, metastabiles System bildet, eben jenes, welches den Gegenstand der früheren Untersuchung gebildet hatte. Bei dieser Lage müssen auch zwei verschiedene Eutektika existieren.

Bei der Vergleichung der Schliffbilder 1 und 4 fällt es nun auf, daß die Ausbildung des Eutektikums in Gegenwart des Carbids Cr_4C viel feiner ist als dort, wo das hexagonale Carbid die Primärausscheidung ist.

---

[1]) Vgl. Moissan, Westgren u. Phragmén.

Es läßt sich nun auch durch „Streifenätzung“ nachweisen, daß die eine Kristallart in beiden Eutektika verschieden ist. Die Ver-

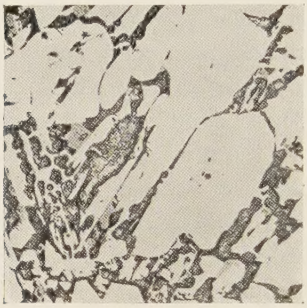

Fig. 1. Cr—C, 6,95 % C
× 110

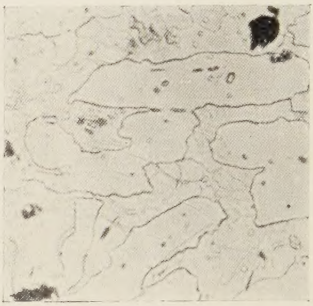

Fig. 2. Cr—C, 6,95 % C
geglüht × 110

Fig. 3. Cr—C, 5,30 % C × 50

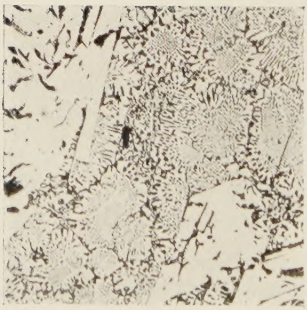

Fig. 4. Cr—C, 4,43 % C
× 110

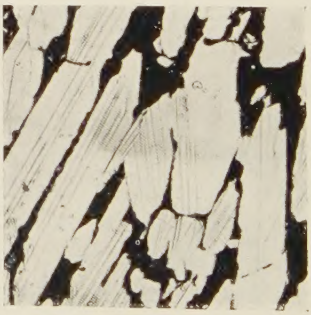

Fig. 5. Cr—C, 7,63 % C
× 110

schiedenheit kommt ferner folgendermaßen zum Ausdruck. Das Eutektikum mit Cr_4C war beinahe ganz rein ausgebildet bei 4,25 % C

(95,02% Cr). Die thermischen Analysen von Schmelzen mit diesem Eutektikum zeigen Haltepunkte bei 1510°. Für das andere Eutektikum wurde, wie früher, eine Temperatur von 1475° gefunden Fig. 4 zeigt das dem Diagramm für Cr_4C entsprechende Mengenverhältnis von Primärausscheidung des Cr_4C zu dem neuen Eutektikum. Eine Schmelze bei fast derselben Konzentration mit dem Eutektikum aus dem hexagonalen Carbid und Chrom, zeigt fast keine Primärausscheidungen. Es ist also eine Lage der eutektischen Temperaturen und Konzentrationen vorhanden, wie sie thermodynamisch für stabiles und metastabiles System gefordert wird.

Das Carbid Cr_7C_3

Über die hexagonale Kristallart bestehen Unklarheiten, ob ihr die Formel Cr_7C_3 zukommt und ob in der Nähe dieser Zusammensetzungen noch feste Lösungen vorliegen. Die erste Ausscheidung von rotem Cr_3C_2 wurde bei 9,1% C (89,52% Cr) gefunden.

Die mikroskopische Betrachtung der Schliffe der jetzigen Untersuchung zeigt zwischen 8,5 und 9% kein deutlich sichtbares Eutektikum, jedoch lassen sich die schwarzen Linien zwischen den Körnern als Reste des Eutektikums oder als eine schlechte Ausbildung desselben deuten. Kraiczek hatte bei einer Schmelze von 8,58% C noch deutlich Eutektikum, welches durch Glühung zu einer homogenen Kristallart (Cr_4C) umgewandelt wurde, beobachtet. Dies würde darauf schließen lassen, daß „Cr_7C_3“ wahrscheinlicher ist als „Cr_5C_2“. Aus Planimetrierung von Schliffen einerseits mit metastabilem Eutektikum, andererseits mit Cr_3C_2 geht ebenfalls eine etwas größere Wahrscheinlichkeit der Formel Cr_7C_3 hervor. Aus denselben Beobachtungen und den Ergebnissen über die hier häufig auftretende graue Kristallart (vgl. unten) geht hervor, daß eine früher noch offen gelassene Löslichkeit von Cr_7C_3 für Cr und C jedenfalls nur sehr gering sein kann.

Weiterhin wurden zur Klärung dieser Frage aus den Lunkern einiger Schmelzen die in die Lunker hineingewachsenen Kristalle herausgebrochen und es wurde versucht, dieselben durch langes Kochen in konzentrierter Salzsäure von den Resten anhaftenden Eutektikums zu befreien. Ein solcher Einkristall wurde von Dr. B. Schmidt röntgenographisch untersucht und zeigte in der Laueaufnahme eine hexagonale Anordnung des Gitters. Eine Kohlenstoffbestimmung dieser Einkristalle ergab 9,1% C, was ebenfalls für Cr_7C_3 spricht. Ob der Raumgitteraufbau des hexagonalen Carbids im einzelnen trigonal ist, kann an Hand der Untersuchungen nicht

entschieden werden. Auch die ternären Untersuchungen lassen die Formel Cr_7C_3 wahrscheinlicher erscheinen. Immerhin ist die Frage noch nicht völlig geklärt, auch Westgren und Phragmén hatten ja keine endgültige Auswertung der Raumgitterstruktur gegeben.

Untersuchungen über das Gebiet 9—13 % C

Es wurden neun Schmelzen mit Kohlenstoffgehalten von 9 bis 13% C gemacht, von denen sieben den grauen[1]) Bestandteil in weniger als 5% der Fläche enthielten. Nur die Schmelzen 36 mit 10,88% C (84,50% Cr) und 38 mit 11,52% C (86,10% Cr) enthalten ihn in etwas größerer Menge. In beiden Fällen, wenn ein Carbid oder wenn ein Mischkristall vorläge, müßte dieser Bestandteil nach einer Seite hin an Menge zunehmen, und eine geeignete Glühung muß den vollständigen Verlauf der Reaktion auslösen, falls dieser Bestandteil durch unvollständige Reaktion entstanden sein sollte. Die Grundmasse bestand aus weißen Kristallen, die sich nach scharfer Ätzung durch die bekannte Streifung als das hexagonale Carbid erwiesen, und aus der mit steigendem C-Gehalt zunehmenden rötlichen Kristallart, die unangegriffen bleibt.

Um zu sehen, ob sich der graue Gefügebestandteil durch längere Glühung vermehrt, wurden die Proben mit 10,88 und 11,52% C erst 3 Stunden und, als sich keine Veränderung ergeben hatte, nochmals 11 Stunden bei 1700° geglüht. Es zeigte sich keine mengenmäßige Änderung, der graue Bestandteil hatte sich nur etwas zusammengeballt. Um nun zu sehen, ob der graue Bestandteil sich überhaupt durch Reaktion der beiden anderen Kristallarten bildet, wurde eine Probe mit 9,10% C, die wenig rote, aber keine grauen Teile zeigt, behandelt. Die Glühung ein und derselben Probe erfolgte:

2 Stunden bei 1420° C		2 Stunden bei 1700° C	
2 „ „ 1550° C		2 „ „ 1750° C	
2 „ „ 1650° C			

Nach jeder Glühung wurde das Stück mikroskopisch untersucht. Es zeigte sich keine Änderung. Bei der Glühung bei 1750° war die Probe etwas flüssig geworden, aber auch hier ist nichts Neues entstanden. Nun fiel auf, daß die Analysen der beiden Schmelzen Nr. 36 und 38 sich am schlechtesten zu 100% addierten. Der graue Bestandteil

[1]) R. Kraiczek u. F. Sauerwald, l. c.

schien deshalb Verunreinigung zu sein; da beide Schmelzen ausnahmsweise im Tonerdetiegel erschmolzen waren, wurde Aluminium als Beimengung vermutet. Die Schmelze 46 wurde deshalb absichtlich mit metallischem Aluminium gattiert und es ergab sich, daß der graue Bestandteil im Schliff etwa 30% der Fläche ausmacht. Schmelze 47, die zunächst keine grauen Einschlüsse hatte, wurde auch mit Aluminium gattiert und zeigte dann noch mehr graue Einschlüsse.

Durch obige Versuche scheint nachgewiesen zu sein, daß der beim Schmelzen in Cr–C-Legierungen dieser Bereiche leicht auftretende graue Bestandteil keine neue Kristallart ist, sondern nur aus Verunreinigungen besteht. Es kann außer Aluminium auch Magnesium durch Reduktion aus der Tiegelwand eingeführt sein.

Das Chrom–Kohlenstoff-Diagramm

Auf Grund der gesamten Beobachtungen unter Einbeziehung der am Schluß mitgeteilten Ergebnisse von Wintrich (56 Schmelzen) und der Resultate der früheren Untersuchung, wurde das in Figur 6 wiedergegebene Zustandsdiagramm gezeichnet. Die thermischen Daten sind, abgesehen von den besonders neu erwähnten, der früheren Arbeit entnommen. Nicht in der ganzen Ausdehnung oder nicht völlig sicher bestimmt sind die gestrichelt gezeichneten Kurven. Das Wesentlichste ist die Erkenntnis, daß ein gut ausgebildetes metastabiles System neben dem stabilen System existiert. Die Möglichkeit dazu ist gegeben durch die geringe Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung Cr_4C. Zu erwähnen ist noch die Horizontale zwischen 9 und 13,35% C bei 1450°, die in Übereinstimmung mit Kraiczek durch thermische Analyse bestimmt wurde. Sie bedeutet vielleicht eine Umwandlung der roten Kristallart (Cr_3C_2) im festen Zustand, kann aber auch ein thermischer Effekt des als Verunreinigung identifizierten grauen Bestandteils sein.

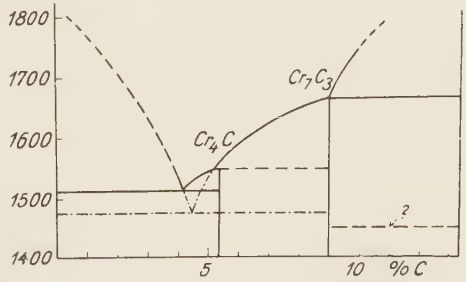

Fig. 6

Untersuchungen im ternären Zustandsdiagramm Fe–Cr–C

Von früheren Untersuchungen über das ternäre Zustandsdiagramm sind die Arbeiten von Westgren und Phragmén und von v. Vegesack zu erwähnen.

Für die Ausgestaltung des Zustandsdiagramms ist von grundlegender Bedeutung, welche Schnitte sich quasibinär verhalten. Innerhalb der behandelten Bereiche kommen vor allen Dingen drei Möglichkeiten in Frage, nämlich, solange die Entscheidung über die Formel Cr_5C_2 oder Cr_7C_3 noch nicht völlig geklärt ist, der Schnitt Cr_5C_2–Fe_3C bzw. Cr_7C_3–Fe_3C und Cr_3C_2–Fe_3C. Andere Möglichkeiten sind noch nicht näher in Betracht gezogen worden. Es kann bis jetzt auch auf Grund der vorliegenden Untersuchung nur die Frage des Schnitts Cr_5C_2–Fe_3C oder Cr_7C_3–Fe_3C behandelt werden. Vier der Schmelzen[1]) liegen teils auf dem Schnitt Cr_5C_2–Fe_3C, teils so nahe daran, daß sie zu einer Klärung desselben herangezogen werden können. Aus den Schliffbildern ist zu ersehen, daß die Menge der primären Ausscheidung der hexagonalen Kristallart bei den Schmelzen mit 8,10% C, 76,50% Cr, 3,10% Fe sowie 7,50% C, 56,06% Cr und 7,38% C, nahezu gleich ist. Aus der Tatsache, daß überall noch Eutektikum vorhanden ist und zwar in annähernd gleichen Mengen, wird geschlossen, daß der Schnitt nicht quasibinär sein kann und es wird vermutet, der Schnitt Cr_7C_3–Fe_3C ist quasibinär. Bis zu einer Konzentration von etwa 30% Cr, 7,4% C, 62,6% Fe würde dann eine Mischkristallreihe bestehen. Daß die Reihe in der Gegend aufhört, wird aus Schmelze mit 7,03% C, 28,80% Cr geschlossen, die schon etwas mehr Eutektikum hat.

Diese Auffassung ist aber noch keineswegs (höchstens für ein metastabiles System) eindeutig, denn es ist damit zu rechnen, daß die Gefügeeinstellung in den beobachteten Schliffen nicht den Gleichgewichten entspricht und daß deshalb aus den Gefügen keineswegs eindeutig auf das Gleichgewichtsdiagramm geschlossen werden kann. Es könnte vor allem sich darum handeln, daß wir auch im ternären System ein metastabiles und ein stabiles Gleichgewicht, hervorgerufen durch die langsame Bildung von Cr_4C, unterscheiden müssen. Um zu sehen, ob in diesem Sinne das Eutektikum durch solche metastabile Gefügeausbildung des Mischkristalls entstanden ist, wurde die Schmelze mit 7,50% C, 56,06% Cr geglüht. Dabei wurde das Eutektikum umgeändert, indem eine Phase an die primären Kristalle an-

[1]) Zur Herstellung der ternären Schmelzen wurde aluminothermisch erzeugtes Chrom mit 98,4% Chrom, Graphit und Elektrolyteisen verwendet.

gelagert wurde. Von den sonst untersuchten Schmelzen ist noch hervorzuheben, daß die Schmelze mit 3,00% C und 69,28% Cr beinahe nur Eutektikum zeigt, wie es das Diagramm von v. VEGESACK verlangt. Auch die übrigen 22 Schmelzen sind mit diesem Diagramm nicht in Widerspruch, wenn auch die Frage der Stabilität noch völlig ungeklärt ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Metallkunde und Materialprüfung der Technischen Hochschule zu Breslau unter der Leitung von Prof. Dr. phil. F. SAUERWALD ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. SAUERWALD für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung und den mir immer gern gewährten Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Ewald Friemann, wurde am 5. Januar 1903 in Witten a. d. Ruhr als Sohn des Kaufmanns Ewald Friemann geboren, bestand nach 9jährigem Besuch des Realgymnasiums zu Witten dort das Abitur. Von 1922—1927 studierte ich in Clausthal Eisenhüttenkunde und bestand das Diplom-Hauptexamen Herbst 1927 dortselbst. Von 1928 bis Juli 1929 war ich Betriebsführer einer Röhrengießerei der Halbergerhütte Brebach (Saar). Von Juli 1929 bis Ende 1930 fertigte ich die Dissertation im Institut für Metallkunde und Materialprüfung an der T. H. Breslau an.